

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-503180

第6部門第2区分

(43)公表日 平成6年(1994)4月7日

(51)Int.Cl.^a
G 0 2 F 1/1339

識別記号
5 0 0

府内整理番号
7348-2K

F I

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 19 頁)

(21)出願番号 特願平3-515810
(86) (22)出願日 平成3年(1991)9月27日
(85)翻訳文提出日 平成4年(1992)5月15日
(86)国際出願番号 PCT/JP91/01285
(87)国際公開番号 WO92/06402
(87)国際公開日 平成4年(1992)4月16日
(31)優先権主張番号 特願平2-261728
(32)優先日 平2(1990)9月29日
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平3-104298
(32)優先日 平3(1991)5月9日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

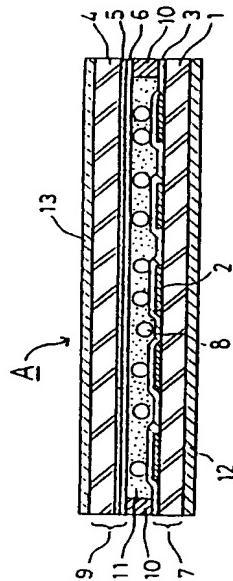
(71)出願人 積水ファインケミカル株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72)発明者 斎内 和夫
滋賀県大津市朝日ヶ丘2丁目2-48
(72)発明者 小原 実
京都府乙訓郡大山崎町円明寺西法寺2-30
(72)発明者 山田 都一
滋賀県栗太郡栗東町小柿405-9
(72)発明者 神吉 和彦
京都府宇治市木幡平尾29-95
(74)代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に統く

(54)【発明の名称】微球体、液晶表示素子用球状スペーサー、およびそれを用いた液晶表示素子

(57)【要約】

基板のギャップ寸法を規定する球状スペーサーであって、このスペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)をF、圧縮変位(mm)をS、半径(mm)をRとした場合に、下記式で定義されるK値が、20°Cにおいて、 $250 \text{ kgf/mm}^2 \sim 700 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%~80%の範囲である。 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ 液晶が充填される一对の基板のギャップを規定する球状スペーサーにおいて、硬すぎるスペーサーを用いた際に見られる配向制御膜への傷付きや、軟らかすぎるスペーサーを用いた際に見られる液晶層ギャップ寸法の乱れ等を解消することができる。



特表平6-503180(2)

請求の範囲

1. $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ (ここに、F、Sはそれぞれ該微球体の10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該微球体の半径(mm)である)で定義されるKの値が、20°Cにおいて $250 \text{ kgf/mm}^2 \sim 700 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%～80%の範囲である微球体。

2. 請求項1に記載の微球体であって、

前記K値が $350 \text{ kgf/mm}^2 \sim 550 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲である。

3. 請求項1に記載の微球体であって、

前記圧縮変形後の回復率が、20°Cにおいて40%～70%の範囲である。

4. 請求項1に記載の微球体であって、

前記微球体が、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-シースチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エチル共重合体、およびジアリルフタレート重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂から形成される。

5. 請求項1に記載の微球体であって、

該微球体が真球状であり、その直徑は $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲である。

6. 請求項5に記載の微球体であって、

該微球体の直徑は $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲である。

7. 請求項6に記載の微球体であって、

縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%～80%の範囲である液晶表示素子用接着性球状スペーサー。

1.1. 請求項8に記載の球状スペーサーを用いた液晶表示素子。

1.2. 請求項9に記載の着色球状スペーサーを用いた液晶表示素子。

1.3. 請求項10に記載の接着性球状スペーサーを用いた液晶表示素子。

1.4. 請求項1に記載の微球体と、該微球体の表面に設けられた導電層とを含有する導電性微球体。

1.5. 前記導電層がインジウムメッキ層である、請求項14記載の導電性微球体。

該微球体の直徑は $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲である。

8. $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ (ここに、F、Sはそれぞれ該球状スペーザーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーザーの半径(mm)である)で定義されるKの値が、20°Cにおいて $250 \text{ kgf/mm}^2 \sim 700 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%～80%の範囲である液晶表示素子用球状スペーザー。

9. 着色された基材微球体を含有する液晶表示素子用着色球状スペーザーであって、 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ (ここに、F、Sはそれぞれ該着色球状スペーザーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーザーの半径(mm)である)で定義されるKの値が、20°Cにおいて $250 \text{ kgf/mm}^2 \sim 700 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%～80%の範囲である液晶表示素子用着色球状スペーザー。

1.0. 基材微球体と、該基材微球体の表面に設けられた接着層とを含有する液晶表示素子用接着性球状スペーザーであって、

$K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ (ここに、F、Sはそれぞれ該接着性球状スペーザーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーザーの半径(mm)である)で定義されるKの値が、20°Cにおいて $250 \text{ kgf/mm}^2 \sim 700 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲であり、且つ圧

明細書

発明の名称

微球体、液晶表示素子用球状スペーザー、およびそれを用いた液晶表示素子

技術分野

本発明は、液晶表示素子用球状スペーザーおよび導電性微球体などに使用される微球体に関する。さらに詳細には、液晶表示素子用球状スペーザー及びその液晶表示素子用球状スペーザーを用いた液晶表示素子と、導電性微球体に関する。

背景技術

従来のスペーザーを用いたTN(ツイステッドネマティック)モードの液晶表示素子の代表的な例を図7に示す。

この液晶表示素子は、一対の基板37、39と、該一対の基板37、39のギャップを一定に保持するために一対の基板37、39の間に配設されたスペーザー38及びネマティク液晶41と、一対の基板37、39間の周囲に充填されたシール部材30と、各基板37、39の表面に被覆された偏光シート42、43とを有している。

上記基板37、39は、ガラスからなる透明基板31、34の片面にITO(Indium-Tin-Oxide)膜などからなる透明電極32、35をパターン形成し、この透明電極32、35および透明基板31、34の表面にポリイミド膜などからなる配向制御膜33、36を被覆して構成されている。その配向制御膜33、36はラピングによって配向制御処理されている。

上記スペーサー38は、酸化アルミ、二酸化硅素などを含む無機質材料あるいはベンゾグアニン、ポリスチレン系ポリマーなどを含む合成樹脂材料から形成されている。無機質材料からなるスペーサーは、例えば、特開昭63-73225号公報、特開平1-59974号公報などに開示されており、合成樹脂材料からなるスペーサーは、特開昭60-200228号公報、特開平1-293316号公報などに開示されている。

上記構成の液晶表示素子は、通常以下のようにして作製される。

上記一方の基板37の配向制御膜33の上に、スペーサー38を散布し、基板37の周縁部にシール用の樹脂を印刷で塗布する。次いで、一対の基板37、39をその配向制御膜33、36同志が対向するように重ねて加圧する。次に、シール用樹脂を加熱硬化させることによってシール部材を形成して一対の基板37、39を相互に固着させる。次に、シール部材に設けた孔部から一対の基板37、39のギャップに、ネマチック液晶41を充填し、その後孔部を閉塞する。そして、透明基板31、34の外側面にそれぞれ偏光シート42、43を積層する。

このような液晶表示素子に使用されるスペーサーとして、着色された球状スペーサーが以下の理由でしばしば使用される。

液晶表示素子において、透明電極間に電圧を印加することにより、液晶は光学的変化を生じて画像を形成する。しかし、

スペーサーはその電圧印加によって光学的変化を示さない。従って、画像を表示させた時の画像の暗部において、無着色のスペーサーは輝点として視認されることがあり、その結果、画像の表示のコントラストが低下する。

無機質材料からなる着色球状スペーサーは、特開昭62-66228号公報、特開昭63-89408号公報、特開昭63-89890号公報などに開示されており、合成樹脂材料からなる着色球状スペーサーは、特開平1-20227号公報、特開平1-2007719号公報、特開平2-214781号公報に開示されている。

さらに、接着性を有しないスペーサーは透明基板に固着されないので以下に示す欠点を有しております。従って、接着性球状スペーサーがしばしば使用される。

①液晶表示セルを組み立てる工程において、基板上への空気の吹き付けまたは基板上からの空気の吸引が行われる。このとき、基板上に配置されたスペーサーが飛散して消失し得る。

②液晶表示セルに液晶を注入する工程において、スペーサーが基板上を移動し、基板上のスペーサーの配置に偏りが生じ得る。

③液晶表示セルを駆動させると、電気的、流体力学的な力によりスペーサーが移動し得る。

④液晶表示セルに外部からの機械的振動が作用すると、スペーサーが移動し得る。このような液晶表示セルの内部にお

けるスペーサーの移動は、基板間のギャップ精度を低下させ、表示画像の画質を著しく低下させる。

接着性を有する球状スペーサーは、例えば、特開昭51-22453号公報、特開昭63-44631号公報、特開昭63-94224号公報、特開昭63-200126号公報、特開平1-247154号公報、特開平1-247155号公報、特開平2-261537号公報に開示されている。

しかし、液晶表示素子用のスペーサーとして上記した従来の無機質材料からなるスペーサーあるいは合成樹脂材料からなるスペーサーを用いた場合には、次に述べるような欠点があった。

図8に示すように、無機質スペーサー38を用いて液晶表示素子を作製した場合には、このスペーサー38が硬すぎるために両基板37、39が加圧される際に配向制御膜33を傷つける。配向制御膜33の傷付けられた部分33aでは、液晶41の分子配列を所望の状態に保つことができなくなるので、例えば、透過形の液晶表示素子においては、その傷の部分33aが表示欠陥となって出現する。

さらに、無機質スペーサー38は変形するには硬すぎるの、スペーサー38は両基板37、39の各々の内面に一点で接触することになる。その結果、スペーサー38は液晶41の存在するギャップにおいて重力や微小な振動によって移動しやすくなる。この問題は、最近急速に普及しつつあるラップトップタイプのパーソナルコンピュータやワードプロセ

ッサー、壁掛けテレビなどに用いられる大型の液晶表示素子においては、その表示面が垂直または斜め状態で使用されるので、大変顕著に表れる。例えば、スペーサー38の大部分が液晶表示素子の下側部分へ移動することにより、液晶層の厚さに不均一を生じさせ、その結果鮮明な画像を得ることが困難になる。また、そのスペーサー38の移動によって配向制御膜33が傷つけられるので、上述した画像の表示欠陥を生じさせる。

他方、軟らかすぎるスペーサーを液晶表示素子に用いると次のような不都合を招く。

基板37、39の表面にスペーサー38を散布する際に、スペーサー38を完全に均一に散布することは不可能で散布密度にかなりのバラツキを生じる。すると、一対の基板37、39を互いに向い合う方向に加圧する際に、スペーサー38の散布密度の小さい部分ではスペーサー38の一個当たりに受ける圧力が非常に大きくなるので、スペーサー38は大きく変形する。反対に、スペーサー38の散布密度の大きい部分ではスペーサー38の一個当たりに受ける圧力が小さいので、スペーサー38はほとんど変形しない。このようにして、図9に示すように、スペーサー38の散布密度のバラツキが、一対の基板37、39間に設けられた液晶層の厚みのムラを生じさせ、その結果、鮮明な画像が得られなくなる。

さらに、一対の基板37、39に圧力をかける際に、実際には基板37、39全体に均一に圧力をかけることは不可能

で基板37、39は面の異なる位置では異なる圧力を受けことになる。従って、軟らかすぎるスペーサー38を用いた場合には、各々のスペーサー38が受ける圧力の差によって、スペーサー38の変形する程度に不均一が生じるために、液晶層の厚みにムラが生じる。そのことによって表示される画像の質が著しく低下する。

ところで、エレクトロニクス実装分野において、一对の微細電極を接続するために、金、銀、ニッケル等の金属粒子とバインダー樹脂とを混合して導電性ペーストを調製し、このペーストを一对の微細電極間に充填することにより微細電極間を接続させることが行われる。しかし、このような金属粒子は形状が不均一であり、かつバインダー樹脂に比べて比重が大きいために、バインダー樹脂に均一に分散させることが困難であった。

このような欠点を解決するために、特開昭59-28185号公報には、粒径が比較的揃ったガラスビーズ、シリカビーズ、グラスファイバー等の粒子の表面に、金属メッキ層を設けて導電性微球体を形成することが開示されている。しかしながら、上記公報に開示された導電性微球体は、その基材微球体が硬すぎるために、圧縮変形させることが困難である。そのため、この導電性微球体を使用して電極間を接続しようとすると、導電性微球体と電極表面との接触面積が広がらないので、接触抵抗値を低減させることが困難となる。

特開昭62-185749号公報及び特開平1-2257

76号公報には、基材微球体として、ポリフェニレンスルフィド粒子やフェノール樹脂粒子等を用いた導電性微球体が開示されている。しかし、このような合成樹脂粒子を基材微球体として用いた導電性微球体は、圧縮変形後の変形回復性に乏しい。そのため、該導電性微球体を使用して電極間の接続を行う際に、両電極に作用する圧縮荷重を取り除くと、該導電性微球体と電極表面との界面にわずかなギャップが形成され、その結果接触不良を起こす。

発明の要約

本発明の微球体は上記の欠点を解消するためになされたもので、 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ [ここに、F、Sはそれぞれ微球体の10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該微球体の半径(mm)である]で定義されるKの値が、20°Cにおいて250kgf/mm²~700kgf/mm²の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%~80%の範囲である。

好みい実施態様においては、上記K値が350kgf/mm²~550kgf/mm²である。

好みい実施態様においては、上記圧縮変形後の回復率が、20°Cにおいて40%~70%の範囲である。

好みい実施態様においては、上記微球体が、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-ステレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、およびジアリ

ルフタレート重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂から形成される。

好みい実施態様においては、上記微球体が真珠状であり、その直径は0.1~100μmの範囲である。

さらに好みい実施態様においては、上記微球体の直径は0.5~50μmの範囲である。

さらに好みい実施態様においては、上記微球体の直径は1.0~20μmの範囲である。

本発明の液晶表示素子用球状スペーサーは、 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ [ここに、F、Sはそれぞれ球状スペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーザーの半径(mm)である]で定義されるKの値が、20°Cにおいて250kgf/mm²~700kgf/mm²の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%~80%の範囲である。

本発明の液晶表示素子用着色球状スペーサーは、着色された基材微球体を含み、かつ $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ [ここに、F、Sはそれぞれ着色球状スペーザーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーザーの半径(mm)である]で定義されるKの値が、20°Cにおいて250kgf/mm²~700kgf/mm²の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%~80%の範囲である。

本発明の液晶表示素子用接着性球状スペーサーは、基材微

球体と、該基材微球体の表面に設けられた接着層とを有し、かつ $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$ [ここに、F、Sはそれぞれ接着性球状スペーザーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーザーの半径(mm)である]で定義されるKの値が、20°Cにおいて250kgf/mm²~700kgf/mm²の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20°Cにおいて30%~80%の範囲である。

本発明の液晶表示素子は、上記各球状スペーザーを用いて作製される。

本発明の導電性微球体は、上記微球体と、該微球体の表面に設けられた導電層とを有する。

好みい実施態様においては、その導電層がインジウムメキシ層である。

のことにより、ここに記載の本発明は以下の目的を達成し得る：

(1) 液晶表示素子の配向制御膜を傷付けて液晶の配向特性の変調を誘起したり、表示画像の質を低下させることができない球状スペーザーを提供すること；

(2) 液晶表示素子の液晶層ギャップの寸法の乱れを生じさせて表示画像の鮮明度を低下させることのない球状スペーザーを提供すること；

(3) 重力や微小な振動によって移動することができない球状スペーザーとそれを用いた液晶表示素子を提供すること；

(4) 表示画像の欠陥がなく鮮明な画像が得られる液晶表

示素子を提供すること:

(5) 過度の圧縮変形性と変形回復性を有する導電性微球体を提供すること:

(6) 接続信頼性に優れた導電性微球体を提供すること:

図面の簡単な説明

図1は本発明の液晶表示素子の一実施例の断面図である。

図2は荷重とスペーサーの圧縮変位との関係を示すグラフである。

図3はK値とスペーサーの圧縮歪みとの関係を示すグラフである。

図4はスペーサーの圧縮変形後の回復率の測定方法を説明する図である。

図5は導電性微球体を用いて得られた素子の要部の断面図である。

図6は実施例1-3で作製した試験片の断面図である。

図7は一般的な液晶表示素子を示す断面図である。

図8は硬すぎる球状スペーサーを用いた場合の液晶表示素子の断面図である。

図9は軟らかすぎるスペーサーを用いた場合の液晶表示素子の断面図である。

(以下余白)

$E > E'$ とすると、近似的に次式が得られる。

$$F = (2^{1/2}/3)(S^{3/2})(E \cdot R^{1/2})(1 - \sigma^2) \quad \dots (3)$$

ここに、Sは圧縮変形量を表す。この式を変形すると容易に次式が得られる。

$$K = E / (1 - \sigma^2) \quad \dots (4)$$

$$\text{よって、} K \text{ 値を表す式: } K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2} \quad \dots (5)$$

が得られる。

このK値は球体の硬さを普通的かつ定量的に表すものである。このK値を用いることにより、微球体またはスペーサー（以下、スペーサー等という）の好適な硬さを定量的、かつ一義的に表すことが可能となる。

そして、10%圧縮歪におけるK値は250 kg f/mm²～700 kg f/mm²の範囲であり、この範囲内にあるスペーサー等を用いることにより、例えば、液晶表示素子を作製するときに、配向制御膜をスペーサー等で傷付けるようにならない、また加圧プレスにより両電極間のギャップ出しを行う際に、ギャップコントロールを容易に行うことができる。より好ましい10%圧縮歪におけるK値は350 kg f/mm²～550 kg f/mm²である。

K値が700 kg f/mm²を超えるスペーサー等を用いると、液晶表示素子の製造工程において、液晶配向制御膜面に傷を付ける欠点があり、さらに作製された液晶表示素子において、温度が低下した際に液晶の収縮に対してスペーサー等の圧縮

好ましい実施態様の説明

微球体、液晶表示素子用球状スペーサー、液晶表示素子用着色球状スペーサー、および液晶表示素子用接着性球状スペーザー

本発明の微球体は、所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有しており、これは液晶表示素子用球状スペーザーとして使用することができる。

また、本発明の液晶表示素子用着色球状スペーザーは、所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有し、かつ着色されたものである。本発明の液晶表示素子用接着性球状スペーザーは、所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有し、かつ加熱によって接着性を有するものである。

まず、本発明で定義するK値について説明する。

ランダウーリフシツ理論物理学教程「弾性理論」（東京図書1972年発行）42頁によれば、半径がそれぞれR、R'の二つの弾性球体が接触した際、hは次式により与えられる。

$$h = F^{2/3} [D^2(1/R + 1/R')]^{1/3} \quad \dots (1)$$

$$D = (3/4) [(1 - \sigma^2)/E + (1 - \sigma'^2)/E'] \quad \dots (2)$$

ここに、hはR+R' と両球の中心間の距離の差、Fは圧縮力、E、E'は二つの弾性球体の弾性率、σ、σ'は弾性球のボアソン比を表す。

一方、球を剛体の板の上に置いて、かつ両側から圧縮する場合、R' → ∞、

変形が生じ難いため液晶セル中に減圧に起因する気泡が発生する。

K値が250 kg f/mm²未満のスペーザー等を用いた場合、セルのギャップコントロールが困難となる。

ところで、液晶表示素子に用いられるスペーザー等の好適な硬さを規定するだけでは好適なスペーザー等の材料力学的な性質を完全に表現することはできない。

もう一つの重要な性質はスペーザー等の弾性を示す値である圧縮変形後の回復率が所定範囲内にあることである。圧縮変形後の回復率を規定することによってスペーザー等の弾性ないし塑性を定量的に且つ一義的に表すことが可能となるのである。

本発明のスペーザー等において、スペーザー等の圧縮変形後の回復率は、20°Cにおいて30%～80%の範囲が好ましい。特に好ましい圧縮変形後の回復率は40%～70%の範囲である。

回復率が80%を超えるスペーザー等を用いると、液晶セル製造工程において、加圧プレスにより両基板間のギャップ出しを行った後除圧した際に、圧縮変形されたスペーザー等が弾性回復し易いために取り出された液晶セルのギャップが乱れてしまう。

回復率が30%を未満のスペーザー等を用いると、加圧プレスにより両基板間のギャップ出しを行う際に、局部的に圧力が過大に加わった場合、スペーザー等が圧縮変形されたままの状態であるため、その箇所でギャップが元に戻らず、その

特表平6-503180(6)

ためにギャップむらを生じる。

次に、K値ならびに圧縮変形後の回復率の測定法について説明する。

(A) K値の測定方法及び条件

(i) 測定方法

室温において、平滑表面を有する鋼板の上にスペーサー等を散布し、その中から1個のスペーサー等を選ぶ。次に、微小圧縮試験機（PCT-200型 島津製作所製）を用いて、ダイヤモンド型の直径 $50\mu\text{m}$ の円柱の平滑な端面でスペーサー等を圧縮する。この際、圧縮荷重を電磁力として電気的に検出し、圧縮変位を作動トランスによる変位として電気的に検出する。

そして、図2に示すような圧縮変位-荷重の関係が求められる。図2から、スペーサー等の10%圧縮変形における荷重値、圧縮変位がそれぞれ求められ、これらの値と(5)式とから図3に示すようなK値と圧縮歪との関係が求められる。

但し、圧縮歪は圧縮変位をスペーサー等の粒子径で割った値を%で表したものである。

(ii) 圧縮速度

定負荷速度圧縮方式で行った。毎秒の0.27グラム重(grf)の割合で荷重が増加した。

(iii) 試験荷重

最大10grfとした。

(B) 圧縮変形後の回復率の測定方法及び条件

(i) 測定方法

しく用いられる。

スペーサー等を形成するのに適している合成樹脂としては、以下の各種プラスチック材料を含む。ポリエチレン、ポリブロビレン、ポリメチルベンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルファン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等の線状または架橋高分子；エボキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼンゼン重合体、ジビニルベンゼン-ステレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の網目構造を有する樹脂。

これらの樹脂のうちで、特に好みしいものは、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-ステレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

無機質としては、特に限定するものではなく從来公知のものを使用することができる。

スペーサー等の形状としては、例えば、球状のものが好みしい。直徑は、好みしくは $0.1 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲であり、特に好みしい直徑は $0.5 \sim 50\mu\text{m}$ であり、さらに好みしい直徑は $1 \sim 20\mu\text{m}$ である。

室温において、平滑表面を有する鋼板の上にスペーサー等を散布し、その中から1個のスペーサー等を選ぶ。次に、微小圧縮試験機（PCT-200型 島津製作所製）を用いて、ダイヤモンド型の直徑 $50\mu\text{m}$ の円柱の平滑な端面でスペーサー等を圧縮する。この際、圧縮荷重を電磁力として電気的に検出し、圧縮変位を作動トランスによる変位として電気的に検出する。

そして、図4に示すように、スペーサー等を反転荷重まで圧縮した後（図4中、曲線(a)で示す）、逆に荷重を減らしていく（図4中、曲線(b)で示す）。この際、荷重と圧縮変位との関係を測定する。ただし、除荷重における終点は荷重値ゼロではなく、0.1g以上のお原点荷重値とする。回復率は反転の点までの変位 L_1 と反転の点から原点荷重値を取る点までの変位差 L_2 の比 (L_2/L_1) を%で表した値で定義する。

(ii) 測定条件

反転荷重値 1 grf

原点荷重値 0.1 grf

負荷および除負荷における圧縮速度

0.27 grf/sec

測定室温度 20°C

本発明のスペーサー等は上記K値及び回復率を満たすものであれば、無機質粒子あるいは合成樹脂粒子のいずれでも用いることができる。特に、上記K値及び回復率を上記範囲内に調整することが容易に行える点で合成樹脂製の粒子が好み

本発明の液晶表示素子用着色球状スペーサーは、着色されたものである。着色方法は、例えば、染料、顔料混入、染料モノマーの重合、およびスペーサー上に金属薄膜を形成してこれを酸化する方法等があげられる。着色方法は、例えば、特開昭57-189117号公報、特開昭63-89890号公報、特開平1-144021号公報、特開平1-144429号公報、特開昭63-66228号公報、特開昭63-89408号公報、特開平1-200227号公報、特開平1-2007719号公報、特開平2-214781号公報などに開示されており、これらに開示された着色方法を本発明に採用することができる。

本発明において、液晶表示素子用スペーサーとして、着色された球状スペーサーを用いることが好みしい理由は次の通りである。

液晶表示素子において、透明電極間に電圧を印加することにより、液晶は光学的変化を生じて画像を形成する。これに對し、スペーサーはその印加によって光学的変化を示さない。従って、画像を表示させた時の暗部において、無着色のスペーサーは輝点として視認されることがあり、その結果画像表示のコントラストを低下させことがあるからである。

本発明の液晶表示素子用接着性球状スペーサーは加熱した際に接着性を有している。スペーサーに接着性を付与する方法には、基材微球体の表面にポリエチレンワックスの層やホットメルト接着剤層、エボキシ接着剤層を設ける方法等が含

まれる。

接着性を付与する方法は、例えば、実開昭51-22435号公報、特開昭63-44631号公報、特開昭63-94224号公報、特開昭63-200126号公報、特開平1-247154号公報、特開平1-247155号公報、特開平2-261537号公報に開示されており、これらに開示された方法を本発明に採用することができる。

液晶表示素子用スペーサーとして、接着性を有する球状スペーサーを用いることにより、前述のような基板のギャップにおいてスペーサーが移動することを防止できる。その結果、配向制御膜を傷つけるといった不都合な現象を積極的に防止して、表示画像の画質を向上し、かつ基板間のギャップ精度を向上することができる。

着色された球状スペーサーおよび接着性球状スペーサーに使われる基材微粒子は、上述のスペーサー等から作製することができる。

以上のように、本発明のスペーサー等は、所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有していることにより、液晶表示素子のスペーサーとして好適な物性を有している。すなわち、該スペーサーの硬さが適当であるので、液晶表示素子の製造工程において、基板が加圧されるときに配向制御膜を傷つけることがない。

さらに、スペーサーは適度の変形性を有するので、基板とスペーサーとは広い面積で接触することになる。その結果、

スペーサーは基板の表面上で重力や微小な振動によって移動し難くなる。また、そのスペーサーの移動によって配向制御膜を傷つけるようなことも防ぎ得る。

スペーサーは適度な硬さを有するので、一対の基板を互いに向い合う方向に加圧する際に、その加圧力をスペーサーで支持して、基材間のギャップを一定に保つことができる。従って、液晶層の厚みのムラを從来に比べて低減することができる。

液晶表示素子

次に、本発明の液晶表示素子の一例を図面を参照して説明する。本発明の液晶表示素子は、上記球状スペーサーを用いたこと以外は、図7で示したものと同じ構成とすることができる。

すなわち、図1に示すように、液晶表示素子Aは、一対の基板7、9と、該一対の基板7、9のギャップを一定に保持するため一対の基板7、9の間に配設されたスペーサー8及びネマチック液晶11と、一対の基板7、9間に充填されたシール部材10と、各基板7、9の表面に被覆された偏光シート12、13と、を有している。

上記基板7、9は、ガラスからなる透明基板1、4の片面にITO(Indium-Tin-Oxide)膜などからなる透明電極2、5をパターン形成し、この透明電極2、5および透明基板1、4の表面にポリイミド膜などからなる配向制御膜3、6を被覆して構成されている。その配向制御膜3、6はラビングによ

って配向制御処理されている。

上記スペーサー8は、上記した所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有しているものである。このスペーサー8は、着色スペーサーでもよく、および／または接着性スペーサーでもよい。

よって、本発明によれば、表示画像の欠陥がなく鮮明な画像が得られる液晶表示素子を得ることができる。

導電性微球体

本発明の導電性微球体は、上記微球体と、該微球体の表面に設けられた導電層とを有する。この導電性微球体は、エレクトロニクス実装分野における微細電極間の導電接続に用いることができる。

この導電性微球体においては、上記したように、10%圧縮歪におけるK値は 250 k g f / mm^2 ～ 700 k g f / mm^2 の範囲であり、この範囲内にある導電性微球体を用いることにより、例えば、一対の電極が導電性微球体で接続されている素子の製造工程において、対向電極面を導電性微球体で傷付けるようなことがなく、また加圧プレスにより兩電極間のギャップ出しを行う際に、ギャップコントロールを容易に行うことができる。より好みの10%圧縮歪におけるK値は 350 k g f / mm^2 ～ 550 k g f / mm^2 である。

K値が 700 k g f / mm^2 を超える場合、この導電性微球体を二つの電極間に挟んで圧縮荷重を加えても、導電性微球体は容易に変形せず、その結果導電性微球体と電極表面との接

触面積が広がらず、接触抵抗値を低減させることが困難となる。また、導電性微球体を変形させるべく無理に荷重を加えると、導電性微球体表面の導電層の破れや剝がれが生じたり、素子の製造工程において、電極面に傷を付けるおそれがある。

K値が 250 k g f / mm^2 未満の場合、この導電性微球体を二つの電極間に挟んで圧縮荷重を加えると、しばしば圧縮変形が大きくなるため、導電性微球体表面の導電層がこの変形に追従できなくなり、その結果、導電層の破れや剝がれが発生するという危険性がある。また、圧縮変形量が過大となつて導電性微球体が偏平になると、電極同志が直接に接触し、充分な微細接続ができなくなるという問題も生ずる。

さらに、本発明の導電性微球体において、導電性微球体の圧縮変形後の回復率の範囲は、20°Cにおいて30%～80%である。特に好みの圧縮変形後の回復率の範囲は40%～70%である。

この導電性微球体の圧縮変形後の回復率が80%を超える場合、この導電性微球体を分散させた接着剤を二つの電極間に挟んで加圧接着し、接着剤が硬化後に除圧すると、圧縮変形した導電性微球体は弾性回復し易いため、接着剤層が電極表面から引き剥がれるおそれがある。

回復率が30%未満の場合、この導電性微球体を分散させた接着剤を二つの電極間に充填して加圧接着し、接着剤が硬化後に除圧するという方法で作製した素子は、冷熱繰り返しの環境下において接着剤層が収縮と膨張を繰り返すが、導電性

微球体は圧縮変形されたままの状態であるため、接着剤層の膨張時に電極表面との間にギャップを生じ、接触不良を引き起こす。

本発明の導電性微球体は、上記範囲のK値及び回復率を満たすものであれば、無機質材料から作られたもの、あるいは合成樹脂から作られたもののいずれでも用いることができる。この導電性微球体を形成する微球体としては、上記スペーサー等と同じものを使用することができる。微球体を形成する好みの樹脂は、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-ステレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エチル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

微球体の粒子径の範囲は、0.1～100μmが好みしく、特に好みの直徑は0.5～50μmであり、さらに好みの直徑は1～20μmである。

また、導電層の厚みは、0.02～5μmの範囲が好み。導電層の厚みが0.02μm未満の場合、所望の導電性が得られ難くなり、5μmを超えると微球体と導電層との熱膨張率との差により導電層が微球体の表面から剥離し易くなる。

導電層に使用される金属としては、例えば、ニッケル、金、銀、銅、コバルト錫、インジウム等あるいはこれらを主成分とする合金があげられる。特にインジウムが好み。

上記微球体の表面に金属層を形成する方法としては、例え

ば、無電解メッキ（化学メッキ法ともいう）による方法；金属微粉を単独あるいはパインダーに混ぜ合わせて得られるペーストを微球体にコーティングする方法；真空蒸着、イオンプレーティング、イオンスパッタリング等の物理的蒸着方法などが含まれる。

無電解メッキ法による金属層の形成方法を、金属換メキの場合を例に挙げて以下に説明する。

この方法は、以下のエッチング工程、アクチベーション工程、化学ニッケルメキ工程及び金属換メキ工程に分けられる。

エッチング工程は、微球体の表面に凹凸を形成させることによりメキ層を微球体に付着させる工程であり、エッチング液としては、例えば、カセイソーダ水溶液、濃塩酸、濃硫酸または無水クロム酸が含まれる。

アクチベーション工程は、エッチングされた微球体の表面に触媒層を形成させると共に、この触媒層を活性化させるための工程である。触媒層の活性化により後述の化学ニッケルメキ工程における金属ニッケルの析出が促進される。微球体の表面のPd²⁺およびSn²⁺を含む触媒層を濃硫酸または濃塩酸で処理し、Sn²⁺のみを溶解除去してPd²⁺の金属化を行う。金属化されたパラジウムは、カセイソーダ濃厚溶液等のパラジウム活性剤により活性化されて増感される。

化学ニッケルメキ工程は、触媒層が形成された微球体の表面に、さらに金属ニッケル層を形成させる工程であり、例

えば、塩化ニッケルを次亜リン酸ナトリウムによって還元し、ニッケルを微球体の表面に析出させる。

金属換メキ工程では、このようにしてニッケルが被覆された微球体を金シアン化カリウム水溶液に入れ、昇温せながらニッケルを溶出させ、金を微球体表面に析出させる。

また、導電層をインジウム-メキ層から形成される場合には、その導電層の厚みの範囲は、0.02～5μmが特に好み。導電層の厚みが0.02μm未満の場合、所望の導電性が得られ難く、また5μmを上回ると、導電性微球体を一対の電極間に挟んで両電極を加圧する際に、導電性微球体の彈性的な性質が有效地に発現されなくなる。導電層の厚みが5μmを超えると導電性微球体同志の凝集が起り易くなる。

インジウムメキ層を微球体表面に形成する方法としては、例え、以下の方法があげられる。

①無電解メッキ法によりインジウムメキ層を形成する方法

予め微球体の表面にインジウムよりイオン化傾向の大きい別の金属（例えば、銅など）の薄膜を形成させた後、この金属を次式のようにインジウムに置換するメキ法である。



②還元メキ法

インジウム塩の水溶液に還元剤を添加して還元反応によりインジウムを微球体の表面に析出させることにより、インジ

ウムメキ層を形成させるメキ法である。

あるいは、予め微球体の表面にニッケルなどの別の金属の薄膜を形成させた後、この表面にインジウムを還元反応により析出させ、薄膜を形成させることもできる。

③機械的、物理的方法によるインジウムメキ層の形成方法

微球体とインジウム微粒子とを混ぜ合わせた後、ハイブリダイゼーションまたはメカノヒュージョン法によりインジウム微粒子を微球体表面に衝突させたり、あるいは微球体表面にインジウム微粒子を擦り付けることによりインジウム薄膜を微粒子表面に形成させる。あるいは、微球体とインジウム微粒子とを混ぜ合わせた後、これを加熱することにより、インジウムを溶融させて微球体表面にインジウム薄膜を被覆させててもよい。

このようにして得られた導電性微球体を用いて、素子を作製することができる。この素子は、例え、次のようにして作製することができる。

すなわち、図5に示すように、絶縁性のパインダー28中に導電性微球体29を均一に分散したものをスクリーン印刷またはディスペンサーで一方の電極24上に、塗布する。あるいはパインダー28を使用せずに導電性微球体29のみを電極24上に配置する。後者の場合、導電性微球体29は電極24の上方から散布してもよく、あるいは導電性微球体29を荷電させて静電気的に電極24上に付着させてもよい。

次に、もう一方の電極 25 を上記電極 24 の上に重ね合わせる。この状態で両電極 24、25 を加圧する。ここでは、特に大きな加圧力を必要としない。導電性微球体 29 と電極 24、25 面との接触状態が保たれる程度の圧力でよい。次に、一対の電極 24、25 間に導電性微球体 29 が挟持された積層体を加熱する。加熱方法としてはプレス加熱が好ましい。このようにして、図 5 に示すような素子 B が得られる。

上記素子において使用される電極としては、例えば、ガラス板上にITO 薄膜が形成された電極、ガラス板上にアルミニウム薄膜が形成された電極、プラスチックフィルム上に銅シートを貼付けこれをエッチングして作成された電極、およびフィルム上に銀ベースト、カーボンブラックを印刷して作成した電極等が含まれる。このように、導電性微球体を用いることにより、液晶表示素子等の電極間の所定の箇所を電気的に接続することができる。

本発明の導電性微球体は、適度に圧縮変形させることができるので、導電性微球体を使用して電極間を接続する際に、導電性微球体と電極表面との接触面積を拡大して接触抵抗値を低減させることができる。さらに、圧縮変形後の変形回復性も適度であるため、導電性微球体を使用して電極間の接続を行う工程において、両電極に作用する圧縮荷重を取り除いた際、該導電性微球体と電極表面との界面にギャップが形成されることもなく、接触不良を起こすこともない。

以上のように、本発明の導電性微粒子は、適度の圧縮変形

性と変形回復性を有するので、二つの電極間に挟んで使用された場合、優れた異方導電性能と接続信頼性能を發揮することができ、以下に挙げるような用途に好適である。

- ①液晶表示素子における上下基板電極間の電気的接続のためのトランシスファー材料。
- ②液晶表示素子におけるLSIとガラス配線基板とのCOG(チップオングラス)接続用材料。
- ③液晶表示素子におけるガラス配線基板とフレキシブルプリント回線との電気的接続材料。
- ④板状基板あるいはフィルム状基板とLSIとのCOG(チップオングラス)あるいはCOF(チップオンフィルム)接続用材料。

(以下余白)

実施例

以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

なお、本試験方法は以下の通りである。

(A)粒子径の測定

コールターカウンターZB/C-1000型粒子サイズ測定機(コールターエレクトロニクス社製)を使用して行った。

(B)スペーサーの圧縮試験

微小圧縮試験機(島津製作(株)製)を使用して行った。

(C)液晶セルの上下基板間のギャップの測定

液晶セルギャップ測定装置(オーク製作所製TFM-120AF型)を使用して行った。

(D)液晶表示素子の表示性能

液晶セルに当たる光の反射光の色調がオリーブ色を呈するように、液晶セルの上下の両面に偏光シートを貼付ける。この時、偏光シートの背景色に色ムラを観察した。さらに、液晶表示素子に電源を接続して点灯させ、その画像を観察した。

実施例1

テトラメチロールメタンテトラアクリレートを懸濁液合せた後、分級により平均粒子径7.03μm、標準偏差0.27μmのスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮試験を行ったところ、圧縮歪10%におけるK値は550kgf/mm²であった。また、反転荷重1grfの場合の圧縮変形後の回復率は65%であった。

厚さ0.7mmのガラス板上に低温スパッタ法によって約500オングストロームの厚さの酸化インジウム-酸化ズズ系の透明導電膜を形成した後、フォトリソグラフィーにより所定の電極パターンを形成した。次いで、この上に配向剤を塗布した後、加熱して配向制御膜を形成した。次に、このガラス板を5cm×12.5cmの寸法に裁断して液晶表示素子用のガラス基板を得た。

このガラス基板の周囲にスクリーン印刷によりガラスファイバースペーサーを混入させたエポキシ接着剤を幅1mmで印刷した。

ガラス基板を水平に配置した後、上方から該スペーサーを加圧空素ガスにより飛散させて均一にガラス基板上に落下させた。ガラス基板上におけるスペーサーの散布濃度が約100個/mm²になるように散布時間を調整した。

別のガラス基板をスペーサーが散布された上記ガラス基板上に重ね合わせた後、プレス機により1kg重/cm²の荷重をガラス基板全体に均一にかかるように加えた。同時に、このものを160°Cの温度で20分間加熱して周囲のエポキシ接着剤を硬化させた。

このようにして作成したセルの内部を吸引して真空とした後、周辺のシール部の一部に設けた孔部から液晶を内部へ注入した。このようにして作成した液晶セルの上下基板間のギャップ未満のを測定した結果、ギャップ値は6.98±0.03μmの範囲であった。

液晶セルに当てた光の反射光の色調がオリーブ色を呈するように、この液晶セルの上下の両面に偏光シートを貼付けた。この時、このオリーブ色は均一で濃度に色ムラが認められなかった。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、充分な表示性能が得られた。

実施例2

テトラメチロールメタンテトラアクリレート7.5重量%及びジビニルベンゼン2.5重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.05μm、標準偏差0.25μmのスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は450kgf/mm²であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は54%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は6.83±0.04μmの範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での濃度に色むらは見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

実施例3

テトラメチロールメタンテトラアクリレート5.0重量%及びジビニルベンゼン5.0重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.02μm、標準偏差0.26μmのスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は390kgf/mm²であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は35%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は6.78±0.06μmの範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態で濃度に色むらは見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

比較例1

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径6.98μm、標準偏差0.25μmのスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。

使用したスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は600kgf/mm²であり、またスペーサーの圧縮変形後の回復率は13%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は6.92±0.07μmの範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

比較例2

トリアリルイソシアヌレート3.0重量%及びジアリルフタレート7.0重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.03μm、標準偏差0.26μmのスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は240kgf/mm²であった。

f/mm²であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は50%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は6.83±0.04μmの範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での濃度に色むらは見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

実施例4

テトラメチロールメタンテトラアクリレート2.5重量%及びジビニルベンゼン7.5重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.03μm、標準偏差0.28μmのスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は380kgf/mm²であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は45%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は6.80±0.03μmの範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での濃度に色むらは見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

実施例5

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.05μm、標準偏差0.29μmのスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は280kgf/mm²であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は6.89±0.03μmの範囲であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は6.89±0.03μmの範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態も不充分であった。

比較例3

ポリスチレンからなる平均粒子径6.98μm、標準偏差0.25μmのスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして球状のスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は105kgf/mm²であった。またスペーサーの圧縮変形後の回復率は測定不能であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は6.75±0.07μmの範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

比較例4

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径7.05μm、標準偏差0.25μmのスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は620kgf/mm²であった。

特表平6-503180 (11)

f/mm^2 であり、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 1.3% であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.88 \pm 0.05 \mu m$ の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

実施例 5

二酸化ケイ素からなる平均粒子径 $7.01 \mu m$ 、標準偏差 $0.19 \mu m$ のスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

このスペーサーの圧縮歪 1.0% における K 値は $5000 kgf/mm^2$ であり、またスペーサーの圧縮変形後の回復率は 8.5% であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.99 \pm 0.10 \mu m$ の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

実施例 6

テトラメチロールメタントリアクリレートを懸滴重合させた後、分級により平均粒子径 $7.03 \mu m$ 、標準偏差 $0.27 \mu m$ の樹脂微粒子を得た。この微粒子 1.0 g に濃硫酸 1.0 g を加え、 $55^\circ C$ で 6 時間反応させた。

この圧縮歪 1.0% における K 値は $420 kgf/mm^2$ であった。また、圧縮変形後の回復率は 51% であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $7.22 \pm 0.03 \mu m$ の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での背景色に色むらは全く見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

実施例 8

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 50 重量% 及びジビニルベンゼン 50 重量% を懸滴重合させた後、分級により平均粒子径 $7.02 \mu m$ 、標準偏差 $0.26 \mu m$ のスペーサーを得た。このスペーサーを実施例 6 と同様に染色して、黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.47 \mu m$ 、標準偏差は $0.28 \mu m$ であった。

このスペーサーの圧縮歪 1.0% における K 値は $370 kgf/mm^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 47% であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.83 \pm 0.04 \mu m$ の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での背景色に色むらは全く見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

実施例 9

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 25 重量% 及

一方、塩基性染料カチロンブラック SBH (保土ヶ谷化学(株) 製) 6 g を $300 ml$ の水に溶解し、酢酸を加えて pH 4 に調整した染浴を得た。これに上記酸処理微粒子を加え、 $95^\circ C$ で 6 時間染色して黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.38 \mu m$ 、標準偏差は $0.29 \mu m$ であった。

この着色スペーサーの圧縮歪 1.0% における K 値は $520 kgf/mm^2$ であった。また、この着色スペーサーの反転荷重値 $1 gr$ の場合の圧縮変形後の回復率は 55% であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。液晶セルのギャップ値は $6.98 \pm 0.03 \mu m$ の範囲であった。

また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、この黄緑色の濃度には全く濃度に色ムラが認められなかった。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、充分な表示性能が得られた。

実施例 7

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 7.5 重量% 及びジビニルベンゼン 2.5 重量% を懸滴重合させた後、分級により平均粒子径 $7.05 \mu m$ 、標準偏差 $0.25 \mu m$ のスペーサーを得た。

このスペーサーを実施例 6 と同様に染色して、黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.04 \mu m$ 、標準偏差は $0.27 \mu m$ であった。この着色スペーサー

及びジビニルベンゼン 7.5 重量% を懸滴重合させた後、分級により平均粒子径 $7.03 \mu m$ 、標準偏差 $0.28 \mu m$ のスペーサーを得た。このスペーサーを実施例 6 と同様に染色して、黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.45 \mu m$ 、標準偏差は $0.30 \mu m$ であった。

このスペーサーの圧縮歪 1.0% における K 値は $360 kgf/mm^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 45% であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.80 \pm 0.03 \mu m$ の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での背景色に色むらは全く見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

実施例 10

ジビニルベンゼンを懸滴重合させた後、分級により平均粒子径 $7.05 \mu m$ 、標準偏差 $0.29 \mu m$ のスペーサーを得た。このスペーサーを実施例 6 と同様に染色して、黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.40 \mu m$ 、標準偏差は $0.30 \mu m$ であった。

このスペーサーの圧縮歪 1.0% における K 値は $270 kgf/mm^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 40% であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $7.12 \pm 0.05 \mu m$ の範囲で

あった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態で背景色に色むらは全く見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

比較例6

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径 $6.98\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のスペーサーを、酸性染料で赤色に染色して着色スペーザーを得た。この着色スペーザーの平均粒子径は $7.01\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.27\text{ }\mu\text{m}$ であった。

このスペーザーの圧縮歪 10% におけるK値は 580 kg f/mm^2 であった。また、スペーザーの圧縮変形後の回復率は 11% であった。

このスペーザーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.96 \pm 0.08\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

比較例7

トリアリルイソシアヌレート30重量%及びジアリルフタレート70重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.03\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.26\text{ }\mu\text{m}$ のスペーザーを得た。このスペーザーを実施例6と同様に染色して、赤色の球状スペーザーを得た。この球状スペーザーの平均粒子径は $7.38\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.27\text{ }\mu\text{m}$ であった。

このスペーザーの圧縮歪 10% におけるK値は 220 kg f/mm^2

スペーザーの平均粒子径は $7.08\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.27\text{ }\mu\text{m}$ であった。この着色スペーザーの圧縮歪 10% におけるK値は 605 kg f/mm^2 であり、着色スペーザーの圧縮変形後の回復率は 11% であった。

このスペーザーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.91 \pm 0.08\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

比較例10

二酸化ケイ素からなる平均粒子径 $7.01\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.19\text{ }\mu\text{m}$ のスペーザーを塩基性染料で染色して青色の球状スペーザーを得た。この着色スペーザーの平均粒子径は $7.04\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.21\text{ }\mu\text{m}$ であった。この着色スペーザーの圧縮歪 10% におけるK値は 5000 kg f/mm^2 であり、またスペーザーの圧縮変形後の回復率は 85% であった。

このスペーザーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $7.00 \pm 0.10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

実施例11

テトラメチロールメタンテトラアクリレート75重量%及びビニルベンゼン25重量%を懸濁重合させた後、分級に

f/mm^2 であった。また、スペーザーの圧縮変形後の回復率は 12% であった。

このスペーザーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $7.23 \pm 0.04\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態も不充分であった。

比較例8

ポリスチレンからなる平均粒子径 $6.98\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のスペーザーを用いた他は、実施例6と同様に染色して黒色の球状スペーザーを得た。この着色スペーザーの平均粒子径は $7.47\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.29\text{ }\mu\text{m}$ であった。この着色スペーザーの圧縮歪 10% におけるK値は 100 kg f/mm^2 であった。スペーザーの圧縮変形後の回復率は測定不能であった。

このスペーザーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.75 \pm 0.07\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

比較例9

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径 $7.05\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のスペーザーを用いた他は、比較例6と同様に染色して、赤色の球状スペーザーを得た。この球状ス

ペーザーの平均粒子径は $7.08\text{ }\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.27\text{ }\mu\text{m}$ であった。この着色スペーザーの圧縮歪 10% におけるK値は 605 kg f/mm^2 であり、着色スペーザーの圧縮変形後の回復率は 11% であった。

このスペーザー 10 g に対して、テトラブロボキシチタン（日本曹達（株）製、商品名A-1） 0.15 g を 15 ml のn-ヘキサンに溶解させた溶液を加え、スパチュラにて良く混合した後、n-ヘキサンを蒸発させた。次いで、この混合物を乳鉢にて十分に練り潰し、塊をなくした。

一方、ホットメルト型接着樹脂として、ポリエチレンワックス（三洋化成工業（株）製、商品名サンワックスS-11-P） 2.6 g をトルエン中に加え、 80°C 温浴中で溶解させた。この浴液に、上記有機チタン化合物で処理した上記樹脂微粒子を加え、完全に乳状になるまで分散させた後、 90°C 、 300 mmHg 減圧下で加熱乾燥させた。

このようにして樹脂微粒子をホットメルト型接着樹脂により被覆したものが塊として得られた。次に、この塊にグリセリン 20 ml を加え、乳鉢中で十分に塊を練り潰し、さらに3本ロールに通して塊を完全に分解した。

次に、この分解された塊を1リットルのエタノールを用いてガラスフィルター上で洗浄した後、エタノール/フレオン113混合溶液（容積比で2対1）に懸濁させた。次に、この混合物を15時間静置し、上澄みをデカンテーションすることにより、ポリエチレンワックスの微細片を取り除いた。残った塊を再びガラスフィルターで通過した後、フレオン113にて洗浄した。これを 60°C にてギヤオープン中で乾燥さ

せることにより、被覆樹脂微粒子を得た。

この被覆樹脂微粒子の平均粒子径は $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.43 \mu\text{m}$ であった。この結果より、ポリエチレンワックスは平均 $0.16 \mu\text{m}$ の厚みで樹脂微粒子の表面に形成されていることがわかった。また走査型電子顕微鏡により被覆樹脂微粒子の表面を観察した結果、樹脂微粒子の表面には隙間なくポリエチレンワックスが均一に被覆されていることがわかった。

この被覆樹脂微粒子の圧縮歪 10% におけるK値は 4.50 kg f/mm^2 であり、またこの微粒子の反転荷重値 1 g f の場合の圧縮変形後の回復率は 6.3% であった。

この被覆樹脂微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。液晶セルのギャップ値は $9.95 \pm 0.03 \mu\text{m}$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、この黄緑色の背景色には全く色ムラが認められなかった。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、良好な表示性能が得られた。

実施例1-2

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後、分级により平均粒子径 $9.90 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.36 \mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子 1.0 g に対して、テトラブロボキシチタン(日本曹連(株)製、商品名A-1) 0.15 g を 1.5 ml のn-ヘキサンに溶解させた溶液を加え、スパチュラにて良く混合し

た後、n-ヘキサンを蒸発させた。次いで、この混合物を乳鉢にて十分に練り潰し、塊をなくした。

一方、エポキシ当量が 4.80 、軟化点が 68°C の固形エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、商品名エピコート1001) 2 g をアセトン 4.0 ml 中に加え溶解させた後、水 6 ml 、上記微粒子 1.0 g 、および硬化剤として、2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ) 0.4 g を添加し十分混合した後、攪拌しながらアセトンを蒸発させた。それから、乾燥物を乳鉢で練り潰し、塊を完全に分解した。

このようにして得られた被覆樹脂微粒子の平均粒子径は $1.0 \pm 0.32 \mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.46 \mu\text{m}$ であった。この結果より、接着性エポキシ樹脂層の厚みは $0.21 \mu\text{m}$ と計算された。また走査型電子顕微鏡によりこの被覆樹脂微粒子の表面を観察した結果、樹脂微粒子の表面には隙間なくエポキシ樹脂層が均一に被覆されていることがわかった。

この被覆樹脂微粒子の圧縮歪 10% におけるK値は 4.20 kg f/mm^2 であり、また、この微粒子の反転荷重値 1 g f の場合の圧縮変形後の回復率は 5.2% であった。

この被覆樹脂微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。液晶セルのギャップ値は $9.83 \pm 0.03 \mu\text{m}$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色ムラが認められなかった。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、

良好な表示性能が得られた。

比較例1-1

ケイ酸ガラスからなる平均粒子径 $7.30 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.32 \mu\text{m}$ の無機微粒子を得た。この無機微粒子 1.0 g に対して、テトラブロボキシチタン(日本曹連(株)製、商品名B-1) 0.35 g を 1.5 ml のn-ヘキサンに溶解させた溶液を加え、スパチュラにて良く混合した後、n-ヘキサンを蒸発させた。次いで、このものを乳鉢にて十分に練り潰し、塊をなくした。

一方、ホットメルト型接着性樹脂として、カルボキシ基含有エチレン-酢酸ビニル共重合体(武田薬品工業(株)製、商品名デュラミンC-2280) 2.9 g を用いた。

上記した以外は、実施例1-1と同様にして被覆無機微粒子を得た。走査型電子顕微鏡により被覆樹脂微粒子の表面を観察した結果、被覆無機微粒子上に形成されたホットメルト型接着材層の厚みは $0.43 \mu\text{m}$ であることがわかった。

この被覆無機微粒子の圧縮歪 10% におけるK値は 5.50 kg f/mm^2 であり、また、この微粒子の反転荷重値 1 g f の場合の圧縮変形後の回復率は 8.5% であった。

この被覆樹脂微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。

液晶セルのギャップ値は $7.25 \pm 0.03 \mu\text{m}$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付

けたところ、背景色に色ムラが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

比較例1-2

固体粒子として、ケイ酸ガラスからなる平均粒子径 $7.30 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.32 \mu\text{m}$ の無機微粒子を得た。この無機微粒子 1.0 g に対して、テトラブロボキシチタン(日本曹連(株)製、商品名B-1) 0.35 g を 1.5 ml のn-ヘキサンに溶解させた溶液を加え、スパチュラにて良く混合した後、n-ヘキサンを蒸発させた。次いで、このものを乳鉢にて十分に練り潰し、塊をなくした。

一方、硬化剤として、ジシアソジアミド(油化シェルエポキシ(株)製、商品名DICY-7) 0.2 g 及び2-フェニルイミダゾール-4,5-ジイルジメタノール(四国化成工業(株)製、商品名2PHZ) 0.2 g を用いた。

上記した以外は、実施例1-2と同様にして被覆無機微粒子を得た。走査型電子顕微鏡により被覆樹脂微粒子の表面を観察した結果、被覆無機微粒子上に形成された接着型エポキシ樹脂層の厚みは $0.41 \mu\text{m}$ であることがわかった。

この被覆無機微粒子の圧縮歪 10% におけるK値は 5.30 kg f/mm^2 であり、また、この微粒子の反転荷重値 1 g f の場合の圧縮変形後の回復率は 8.7% であった。

この被覆樹脂微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。液晶セルのギャップ値は $7.23 \pm 0.03 \mu\text{m}$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

実施例1-3

テトラメチロールメタンテトラアクリレートを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径6.98μm、標準偏差0.23μmの微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は633.0kgf/mm²であり、反転荷重値1grfの場合の圧縮変形後の回復率は63%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は28.0重量%、ニッケル含有率は23.8重量%であった。また、平均粒子径は7.24μm、標準偏差0.28μmであった。

この導電性微粒子1g及びガラスファイバー（直径5.5μm、平均長さ27.5μm）0.5gを、エポキシ樹脂（吉川化工製、SE-4500）7.5g及びその硬化剤2.5gに混ぜ合わせてペーストを作成した。次に、図6に示すように、ITO膜が内面に形成されたガラス電極12上に、上記ペースト13を所定厚みで塗布した後、別のITO電極14を重ね合わせた。次に、この積層体をプレス機に挟み、35kg/cm²の圧力、160°Cの温度で30分間加熱圧着した。

このようにして作製した試験片Cを、高温側が90°C、1

時間、低温側が-40°C、1時間で作動する熱衝撃試験器（タバイエスペック（株）製TSV-40型）にセットして、240サイクルまで試験した。

また、上記と同様にして作成した別の試験片を、80°C・90%RHの条件で作動する恒温恒湿器（タバイエスペック（株）、PR-3F型）に入れ、500時間試験した。この冷熱衝撃試験の前後と、耐湿試験前後における該2枚の電極間の接触抵抗値を、四端子法により測定したところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

実施例1-4

テトラメチロールメタンテトラアクリレート7.5重量%及びジビニルベンゼン2.5重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.05μm、標準偏差0.25μmの微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は527kgf/mm²であり、反転荷重値1grfの場合の圧縮変形後の回復率は55%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は29.1重量%、ニッケル含有率は23.4重量%であった。また、平均粒子径は7.29μm、標準偏差0.29μmであった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例1-3と同様にし

て試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

実施例1-5

テトラメチロールメタンテトラアクリレート5.0重量%及びジビニルベンゼン5.0重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.01μm、標準偏差0.25μmの微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は468kgf/mm²であり、反転荷重値1grfの場合の圧縮変形後の回復率は52%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は30.5重量%、ニッケル含有率は19.5重量%であった。また、平均粒子径は7.25μm、標準偏差0.29μmであった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例1-3と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

実施例1-6

テトラメチロールメタンテトラアクリレート2.5重量%及

びジビニルベンゼン7.5重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.03μm、標準偏差0.28μmの微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は448kgf/mm²であり、反転荷重値1grfの場合の圧縮変形後の回復率は52%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は27.6重量%、ニッケル含有率は24.3重量%であった。また、平均粒子径は7.27μm、標準偏差0.29μmであった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例1-3と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

実施例1-7

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.05μm、標準偏差0.29μmの微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は330kgf/mm²であり、反転荷重値1grfの場合の圧縮変形後の回復率は38%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒

子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は25.6重量%、ニッケル含有率は18.3重量%であった。また、平均粒子径は7.30μm、標準偏差0.32μmであった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例1.3と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

比較例1.3

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径6.98μm、標準偏差0.25μmのスペーサーに無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は30.4重量%、ニッケル含有率は19.6重量%であった。また、平均粒子径は7.23μm、標準偏差0.27μmであった。この導電性微粒子の圧縮歪10%におけるK値は690kgf/mm²であり、圧縮変形後の回復率は12%であった。

この導電性微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例1.3と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

この導電性微粒子の圧縮歪10%におけるK値は116kgf/mm²であり、圧縮変形後の回復率は測定不能であった。

この導電性微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例1.3と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

比較例1.6

二酸化ケイ素からなる平均粒子径7.01μm、標準偏差0.19μmの微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は5100kgf/mm²であり、また、微粒子の圧縮変形後の回復率は85%であった。

この微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は27.4重量%、ニッケル含有率は19.6重量%であった。また、平均粒子径は7.25μm、標準偏差0.20μmであった。

この導電性微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例1.3と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

比較例1.4

トリアリルイソシアヌレート30重量%及びジアリルフタレート70重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径7.00μm、標準偏差0.28μmの微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は245kgf/mm²であり、また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は12%であった。

この微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は29.3重量%、ニッケル含有率は20.9重量%であった。また、平均粒子径は7.23μm、標準偏差0.30μmであった。

この導電性微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例1.3と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

比較例1.5

ポリスチレンからなる平均粒子径6.98μm、標準偏差0.27μmの微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケルー金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は32.2重量%、ニッケル含有率は18.3重量%であった。また、平均粒子径は7.23μm、標準偏差0.29μmであ

試験 番号	試験結果		
	試験前の電気抵抗値(Ω)	試験後の電気抵抗値(Ω)	試験後の電気抵抗値(Ω)
実施例1.3	1.3	1.4	1.5
実施例1.4	0.8	0.7	1.9
実施例1.5	1.1	1.1	1.3
実施例1.6	0.5	0.7	0.9
実施例1.7	0.7	0.8	0.8
比較例1.3	0.5	2.8	0.7
比較例1.4	0.8	10.1	0.9
比較例1.5	0.3	149.0	0.4
比較例1.6	58.0	98.0	73.0
			135.0

表1

実施例 1.8

テトラメチロールメタンテトラアクリレートを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 6.98 μm、標準偏差 0.23 μm の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10%におけるK値は 570 kgf/mm²であり、微粒子の反転荷重値 1 g·r·f の場合の圧縮変形後の回復率は 63%であった。

この樹脂微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この導電性微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 23.4%であった。

この導電性微粒子 1 g 及びガラスファイバー（直径 5.5 μm、平均長さ 27.5 μm）0.5 g を、エボキシ樹脂（吉川化学工業製、SE-4500）7.5 g および硬化剤 2.5 g に混ぜ合わせてベーストを作成した。次に、図 6 に示したように、ITO 膜が内面に形成されたガラス電極 12 上に、上記ベースト 13 を所定厚みで塗布した後、別の ITO 電極 14 を重ね合わせた。次に、この積層体をプレス機に挟み、3.5 kg/cm² の圧力、160°C の温度で 30 分間加熱圧着した。

このようにして作製した試験片 C を、高温側が 90°C、1 時間、低温側が -40°C、1 時間で作動する熱衝撃試験器（タバイエスペック（株）製 TSV-40 型）にセットして、240 サイクルまで試験した。

また、上記と同様にして作成した別の試験片を、80°C・90%RH の条件で作動する恒温恒湿器（タバイエスペック

（株）、PR-3F型）に入れ、500 時間試験した。この冷熱衝撃試験の前後と、耐湿試験前後における該 2 枚の電極間の接触抵抗値を、四端子法により測定したところ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

実施例 1.9

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 7.5 重量% 及びジビニルベンゼン 2.5 重量% を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 7.05 μm、標準偏差 0.25 μm の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10%におけるK値は 475 kgf/mm² であり、この微粒子の反転荷重値 1 g·r·f の場合の圧縮変形後の回復率は 55% であった。

この樹脂微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この樹脂微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 19.8% であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例 1.8 と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

実施例 2.0

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 5.0 重量% 及びジビニルベンゼン 5.0 重量% を懸濁重合させた後、分級に

より平均粒子径 7.01 μm、標準偏差 0.25 μm の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10%におけるK値は 422 kgf/mm² であり、また、この微粒子の反転荷重値 1 g·r·f の場合の圧縮変形後の回復率は 52% であった。

この樹脂微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この樹脂微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 20.3% であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例 1.8 と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

実施例 2.1

テトラメチロールメタントリアクリレートを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 7.53 μm、標準偏差 0.28 μm の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10%におけるK値は 282 kgf/mm² であり、また、この微粒子の反転荷重値 1 g·r·f の場合の圧縮変形後の回復率は 58% であった。

この樹脂微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。このものを分析したところ、インジウムの含有率は 19.6% であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例 1.8 と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったと

ころ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

比較例 1.7

ベンゾグアニン重合体からなる平均粒子径 6.98 μm、標準偏差 0.25 μm の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10%におけるK値は 620 kgf/mm² であり、反転荷重値 1 g·r·f の場合の圧縮変形後の回復率は 12% であった。この微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 22.6% であった。

この導電性微粒子を用いた他は、実施例 1.8 と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

比較例 1.8

二酸化ケイ素からなる平均粒子径 7.01 μm、標準偏差 0.19 μm の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10%におけるK値は 4590 kgf/mm² であった。また、この微粒子の圧縮変形後の回復率は 85% であった。

この微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 9.8 重量% であった。

この導電性微粒子を用いた他は、実施例 1.8 と同様にして

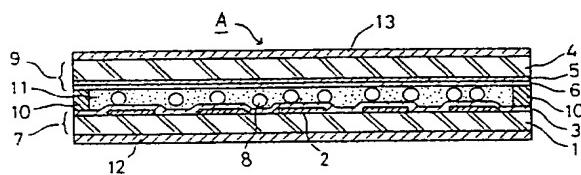
試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表2に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

(以下余白)

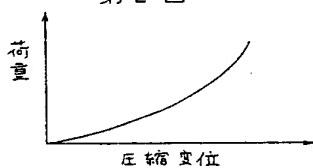
	耐衝撃試験			耐温試験
	試験前の電気抵抗値(Ω)	試験後の電気抵抗値(Ω)	試験後の電気抵抗値(Ω)	
実施例1.8	3.2	3.4	3.1	3.3
実施例1.9	2.8	2.7	3.0	2.8
実施例2.0	2.5	2.4	2.6	2.7
実施例2.1	1.8	1.9	2.0	1.9
比較例1.7	5.3	20.5	5.4	17.2
比較例1.8	4.7	83.5	5.3	22.3

表2

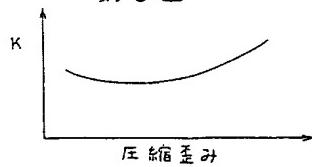
第1図



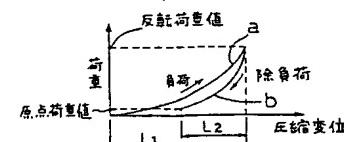
第2図



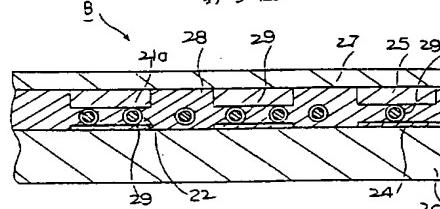
第3図



第4図



第5図



第6図

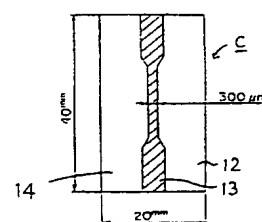


Fig. 7

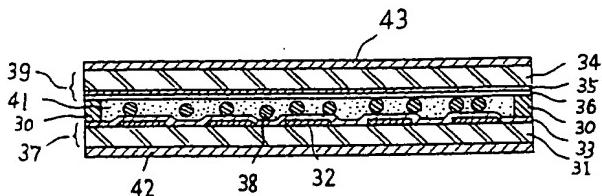


Fig. 8

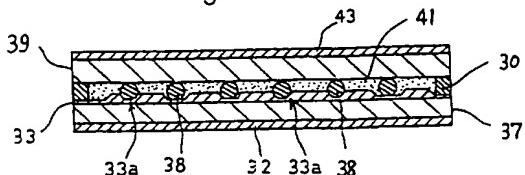
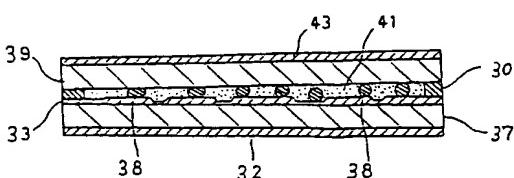


Fig. 9



I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER. In boxes classification, classifying body, notation etc.		International Application No. PCT/JP 91/01285	
According to International Patent Classification (IPC) or to least relevant Classification and not CPC			
IPC5: G 02 F 1/1339, G 09 F 9/35			
II. FIELDS SEARCHED		Mitsubishi Gas/Mitsubishi Research	
Classification Scheme(s)		Classification Summary	
IPC5	G 02 F, G 09 F	Searches have been carried out other than mentioned. See specification. No document or case documents are indexed as fields searched.	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category	Choice of Document ¹¹ with indication, where appropriate, of the reference designations ¹²	Listed to Claim no. *	
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 13, No 511, P961, abstract of JP 01-207719, publ 1989-08-21 TOKAI IND INC	4	
	—		
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 10, No 57, P434, abstract of JP 60-200228, publ 1985-10-09 NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO K.K.	4, 5, 6, 7	
	—		
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 13, No 499, P957, abstract of JP 01-200227, publ 1989-08-11 JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD	5, 6, 9, 11, 12	
	—		
* Special categories of cited documents**			
** Patent relating to the general state of the art which is not concerned with the subject matter of the application			
** Patent not published or filed prior to the international filing date			
** Patent not published or filed prior to the international filing date			
** Document having even though it appears to contain information relating to the subject matter of the application, does not contain such information in a manner sufficient to enable a person skilled in the art to make use of the invention			
** Document relating to an area close to, but not identical with the subject matter of the application			
** Document relating to the technological field close but not identical with the subject matter of the application			
** Document of the same subject matter			
IV. CERTIFICATE		Date of Filing of the International Search Report	
The International Bureau of the International Search		21.01.92	
4th December 1991			
International Searching Authority		Signature of a Designating Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE			

國際調查報告

SCT/RB 91/01289

50545

IN DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		(CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)
Category	Character of document, why important, where applicable, of the information contained	Submitted to Cahn Re
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 11, No 251, P609, abstract of JP 62- 66228, publ 1987-03-25 SEIKO EPSON CORP --	9,14
A	US, A, 4685770 (H. BAEGER) 11 August 1987, see the whole document --	10,13
A	WO, AI, 8704556 (AUTODISPLAY A/5) 30 July 1987, see the whole document -----	10,13

Patient identifier and search criteria	Pedigree code	Patient identity members(n)	Pedigree n code
US-A- 46B5770	11/08/87	DE-A- 3400429 DE-A- 3468748 EP-A- 0128305 JP-A- 60176024 US-A- 4728309	18/07/85 18/02/85 07/09/85 10/09/85 01/03/88
VO-A1- 8704556	30/07/87	AU-B- 588084 AU-D- 6936787 EP-A- 0258305 JP-T- 63502377 US-A- 4804254	07/09/89 14/08/87 09/03/88 08/09/88 14/02/89

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平3-104299
(32) 優先日 平3(1991)5月9日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願平3-104300
(32) 優先日 平3(1991)5月9日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)
(81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E,
D K, E S, F R, G B, G R, I T, L U, N L, S
E), J P, K R, U S

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.